

УДК 543.422.8

СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Е.В.Чупарина, Т.Н.Гуничева
Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН
664033, Иркутск, Фаворского, 1А
lchup@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 3 августа 2004 г.

В настоящем обзоре приведена информация о вариантах подготовки растительных материалов к рентгенофлуоресцентному анализу (РФА), способах учета матричных эффектов, их достоинствах и недостатках при многоэлементном анализе растений, обеспечении стандартными образцами адекватного состава этапов градуировки и метрологического контроля. Дается перечень геохимических, биохимических и экологических задач, решенных по данным РФА метода. Также представлены метрологические характеристики методик измерения (воспроизводимость, правильность, предел обнаружения).

Гуничева Татьяна Николаевна - доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН.

Область научных интересов: неdestructивный РФА компонентов окружающей среды, качество экогеоаналитических данных.

Автор более 166 научных работ.

Чупарина Елена Владимировна - научный сотрудник лаборатории рентгеновских методов анализа Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН.

Область научных интересов: неdestructивный РФА растительных материалов.

Автор 16 публикаций.

Изучение растительного мира как составной части биосферы закономерно привлекает внимание исследователей. В основной массе живое вещество представлено именно растительными видами ($10^{20} - 10^{21}$ г [1] составляют 99 % массы живого вещества [2]). Растения выполняют первичную функцию в пищевой цепи "растения – животные – человек" и являются неотъемлемой составляющей геохимических процессов. Изучение биологического круговорота химических элементов и их миграции в растительные организмы позволяет проследить эволюцию этих процессов и их взаимосвязь с изменениями в окружающей среде. Химический состав растений, как таковой, косвенно отражает элементный состав среды произрастания, а также является показателем видовых и индивидуальных особенностей растения.

Растительные материалы, наряду с минеральными природными средами, становятся приоритетными объектами рентгеноспектрального анализа (РСА). По данным "Analytical Abstracts" за

1998 г. доля публикаций, посвященных исследованию геологических образцов и образцов окружающей среды, составила 80 % от общего количества работ в области рентгеноспектрального метода. Из них 19 % - вклад РСА биологических материалов [3].

1. Геохимические задачи, решаемые по данным РФА

В публикациях [4-6] обозначены задачи, решаемые по данным рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РФА). Однако инструментарий последнего поколения и методический потенциал многоэлементного неdestructивного РФА существенно расширили и видоизменили решаемые геохимические и экологические задачи, придав им направленность биологического характера. Приведенные в этой части обзора примеры решения задач такого плана взяты из литературных источников: "J. of Royal Society of Chemistry", "X-ray Spectrometry", "Spectrochimica Acta", "Analyst", "Nuclear Instruments and Methods in Physics Research", "Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry", "Environmental Pollution", "Proceedings of Conferences BioMAP: IAEA-TECDOC-1152. Austria. 2000".

Дендроанализ, позволяющий следить за кинетикой извлечения металлов деревьями, утвердился в качестве эффективного метода исследования [7-15]. Дендроанализу подвергалась древесина red Scot сосны из районов Северного Онтарио [9]. Район пострадал от кислотных дождей, деревья были загрязнены тяжелыми металлами (ТМ) и в дальнейшем подвергались лечебной побелке Ca/MgCO_3 . С помощью энергодисперсионного РФА с синхротронным излучением в древесине оценили содержание Ca, Mn, Zn, Ni, Fe, Cr и Cu. На основе полученных данных установлено, что элементы Ca и Mn, будучи структурными, конкурируют за катионообменные места в клетке. Элементы Cr, Ni, Fe, Zn и Cu распределяются случайным образом на поверхности специфических структур древесины. Отношение содержания элементов Ca и Mn после обработки известью растет с увеличением pH почвы.

Мониторинг загрязнения окружающей среды выбросами плавильного производства в восточной части Финляндии [12] выполнен для отслеживания изменений в химии леса после уменьшения техногенной нагрузки вследствие использования новых технологий очистки. Эффективность последних оценивали по результатам изучения распределений ТМ в древесине шотланд-

ской сосны. Уменьшение отношения Cu/Zn в последних кольцах деревьев из самой загрязненной местности интерпретировано как следствие снижения эмиссии производства. Также в кольцах изучали тренды элементов K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr и отношения K/Ca, Ca/Mn, Ca/Sr, Fe/Zn и K/Rb, связанные с балансом питания растений. Факт, что для деревьев более загрязненной местности величина отношения K/Rb в два раза больше и остается постоянной для отдельного дерева, указывает на необходимость обратить более пристальное внимание на элемент Rb.

С целью накопления информации об элементном составе тропических деревьев был выполнен энергодисперсионный РФА неорганических компонентов древесины 39 видов [13]. Изменения содержания Br, Ca, Cu, K, Mn, Pb, Rb, Sr, Zn в 10 и более раз приписываются видовым вариациям и влиянию условий в месте произрастания.

Исследование окаменелой древесины проведено с помощью синхротронного РФА (СИ РФА) [10]. Установлено, что элементы K, Ca и Ti распределены неравномерно в кремниевой матрице, Fe концентрируется в прозрачных включениях, As, Cr, Cu и Zn – в других включениях, представленных в образце.

Распределения K, Ca, Mn, Fe, Zn, Ni, Cu, Pb, Sr, Rb вдоль длины иголок Scot сосны (55 - 60 мм) изучены для деревьев разного возраста (1-4 года) без видимых морфологических изменений [15]. Установлено, что содержание Zn и Mn изменялось вдоль длины иглолки от ее основания к верхушке, содержание Cu и Fe оставалось почти постоянным. Иголки здоровых сосен одного и того же возраста, растущих в подобных экологических условиях, имели идентичные концентрационные профили.

Возможности РФА с полным внешним отражением при определении серы в неорганических и биологических матрицах продемонстрированы в [8, 16-19]. Изучение влияния типа катиона и природы матрицы на количественное определение серы в неорганических и биологических материалах [16, 17] показало, что надежность результатов зависит исключительно от однородности и кривизны поверхности сухого осадка образца на носителе [16]. Для получения плоских тонких образцов рекомендовано применять сглаживающие детергенты. Изучение отклика растения на содержание валовой серы (на примере листа березы и иголок сосны) изучалось финскими авторами для поврежденных деревьев в окрестности целлюлозного завода после улучшения тех-

нологических условий [18]. По данным прямого РФА с волновой дисперсией валовое содержание серы в хвое сосны составило 0,12 % и в листе березы - 0,23 %. Отмечается, что содержания К, Са, Мп, Fe, Zn в листе березы выше, чем в хвое сосны. Изучение отклика Scot сосны и норвежской ели на окуривание их SO_2 и NO_2 выявило ряд закономерностей [8]. Климатические стрессы (низкая температура) вызывают возрастающее влияние SO_2 на растение. По сравнению с елью, зрелая сосна оказалась способной более эффективно трансформировать атмосферный SO_2 в SO_4^{2-} и далее в органическую серу, накапливающуюся в хвое. В иглах сосны валовые концентрации серы более высокие, но не превышают 0,17 %.

Достаточно большое количество публикаций посвящено РФА лишайников [20-23], которые копируются, как трассеры загрязнения, поскольку проявляют заметную способность выживать в условиях высокой токсичности окружающей среды, накапливая тяжелые металлы в концентрациях, смертельных для большинства живых видов. Целенаправленные изучения возможности использования лишайников в качестве биомониторов окружающей среды выполнены в [20, 23]. Изучение биоминерализации и выветривания минералов растущими на них лишайниками *Xanthoria parietina* [20] показало, что в образцах, собранных с гранитов, содержания К, Мп, Fe, Rb, Zr больше, чем в образцах, собранных с известняков. Для Са наблюдается обратная картина. Установлено, что в отличие от S и Pb, содержание Вг в лишайниках, растущих на камнях, не коррелирует с уровнем загрязнения окружающей среды [20]. Результаты определения элементов в травах, хвое сосны и эпифитных лишайниках, отобранных с яблоневых деревьев около работавшей на угле электростанции и поглощающих значительные количества отдельных элементов, приводятся в [23]. Авторы подчеркивают, что тщательный отбор видов, откликающихся на загрязнение окружающей среды, и их специализированное изучение являются обязательными условиями целесообразного выбора растения в качестве биомонитора. С целью анализа состояния окружающей среды Антарктики изучались образцы лишайников, выросших на камнях и горных породах, вблизи транспортных дорог и в местах, удаленных от деятельности человека [21]. Повышение концентрации свинца (вплоть до 160 ppm), обнаруженное в образцах, собранных вблизи дороги, связано с использованием керосина и дизельного топлива на станции и сжига-

нием отходов. Создание материала стандартного образца лишайника из загрязненной местности явилось причиной определения рентгенофлуоресцентным методом 24 элементов в лишайниках, собранных с хвойных деревьев вблизи свинцовых горных выработок в Австрии [22].

Методом РФА решались и частные задачи [24-36]. Изучение водных растений и донных осадков как индикаторов качества питьевой воды [28] обусловило получение первичной информации по содержанию элементов в различных органах макрофитов и в донных осадках Новосибирского водохранилища [27]. Показано, что разные виды макрофитов в целом и их отдельные части по-разному, соответственно, адсорбируют элементы питания из среды и накапливают отдельные элементы. Изучение в огурцах процессов поглощения и транспорта следовых элементов и влияния загрязнения элементами Cd, Ni, Pb, V на жизнедеятельность растения выполнено в [30]; загрязнения ксилемного сока огурцов Ni, Pb, V и влияние его на транспорт органических кислот - в [25, 26]. Поглощение Cs и Se грибами из среды, удобряемой минеральными добавками, исследовано методом радиоизотопного РФА [24]. При изучении фитопатологии в листьях оливкового дерева, названной черной плесенью, констатировали значительное увеличение концентрации Fe в пораженных листьях [33]. Определение концентраций К, Са, Мп, Fe, Zn, Rb, Pb в корнях и листьях редиса, культивируемого на почвах, обработанных разными дозами компоста из городских отходов Рио-де-Жанейро, показало, что редис чувствителен к изменениям концентраций элементов в почве и может быть использован как биоиндикатор загрязнения сельскохозяйственных почв [32]. Идентификация отдельных элементов и определение их концентраций для контроля качества продуктов в 5 видах коммерческого чая выполнены с помощью энергодисперсионного РФА [31]. Во всех образцах чая в разных концентрациях обнаружены элементы Fe, Ni и Cu; в 60 процентах образцов - Ti, крайне нежелательный с позиций раковых новообразований. При исследовании листьев олеандра в качестве биоиндикаторов загрязнения окружающей среды в Рио-де-Жанейро [29, 36] установили, что в местах с высоким транспортным потоком содержания Ti, V, Fe и Zn повышены; Co, Cu, Мп и Ni сопоставимы с таковыми для образцов из сельскохозяйственной зоны. Уровни содержания Pb не превышают нормы, поскольку в Бразилии в последние годы используется свободный от него бензин.

Следует отметить, что во всех рассмотренных работах требования к точности аналитических данных определялись постановкой геохимической задачи (при отсутствии нормативно установленных требований и допусков при анализе растительных материалов). Этим можно объяснить и такое разнообразие аналитических решений, начиная с подготовки к анализу и кончая преобразованием интенсивностей в концентрации, вплоть до использования просто площадей пиков измеренных линий [12].

2. Специфика растительных материалов как объектов РФА

Специфика растительных материалов как объектов РФА обусловлена их природным химическим составом. В отличие от горных пород, рудных тел, минералов, почв, основную массу растительного организма составляет вода (85-90 %) [37]. Сухое вещество растения формируется преимущественно легкими элементами: углеродом, азотом, кислородом и водородом, на их долю может приходиться до 99 % всей массы. Органическое вещество наземных и высших водных растений представлено, в основном, целлюлозой ($C_6H_{10}O_5$)_n [38]. Сумма содержания неорганических компонентов изменяется в пределах 0,1-30 % [38]. Основными минеральными элементами растений являются Ca (1-3 %), K (1-6 %), P, S, Cl, Mg и Na (0,1-1 %), Al и Si, содержания которых могут достигать 10 % [38]. Вариации содержания элементов обусловлены, прежде всего, избирательностью их поглощения отдельными видами растений: грибы - P, K, Ca; пихта, фикус - Mn; злаковые, хвощи и водоросли - Si; дуб, плауны - Al [39]. Нередко почти полное отсутствие жизненно необходимых элементов является следствием толерантности растений к условиям дефицита элементов в среде произрастания. Так, например, Ca оказался ненужным для некоторых низших растений [1], Na и Si - в некоторых высших растениях, а отсутствие Ca, B и Cl является характерной особенностью отдельных видов грибов [37]. Такая вариабельность содержания химических элементов в растениях приводит к тому, что изучение состава каждого растительного вида становится, по сути, самостоятельной аналитической задачей. Кроме того, информация по формам нахождения элементов в растениях и их функциям в клеточном метаболизме весьма ограничена [40-43], что свидетельствует о сложности и недостаточной изученности затронутой проблемы. Согласно литературным данным, в растениях элементы присутствуют в ад-

сорбированной, коллоидной и ионной формах, а также как органоминеральные комплексы и полимерные органические соединения [40-42]. Такое разнообразие форм нахождения элементов в растениях следует иметь в виду при выборе стратегии изучения, прежде всего способа подготовки пробы к анализу.

При представлении химического состава растений некоторые пользователи аналитических данных, рассматривая зольность как биогеохимический показатель микроэлементного состава, опираются на результаты анализа зол [44]. При этом химический состав приводится в виде содержания оксидов элементов [5, 41], так же, как принято при представлении состава углей и минералов. Однако признавать только оксидную форму нахождения элемента в золе растительных материалов, отождествляя природный объект - растение с углями и горными породами, едва ли правомерно. Еще В.И. Вернадский указывал [1], что "представление химического состава в минералогии через процентный состав окислов элементов вполне обосновано, но когда речь идет об органическом веществе абсолютно не применимо".

3. Подготовка растений к РФА, метрологические характеристики методик

Растения - это многокомпонентные, гетерофазные системы [45], которым присуще природное неравномерное распределение элементов между отдельными частями, обусловленное механизмами их накопления [1, 37]. Достичь однородности порошков таких систем крайне сложно. Поэтому для растительных материалов обостряется проблема получения представительной пробы и обеспечения представительной навески. Лишь в единичных работах авторами оценивается влияние на точность результатов анализа непосредственно качества пробоотбора. Так, например, при рентгенофлуоресцентном определении Zn, Fe, Mn в листьях березы величины стандартных отклонений, характеризующих погрешности пробоотбора с одной березы $S_{r.o.}$, составили 10; 17 и 9 %; с разных деревьев их величины были значительно выше - 39, 43 и 28 %, соответственно [46]. Загрязнение листьев почвенной пылью, по мнению авторов, оказывает существенное влияние на величину $S_{r.o.}$.

Большая часть рассматриваемой информации по способам подготовки растительных материалов к РФА систематизирована в таблице. Приведенные в ней данные, дополненные информацией из публикаций, не включенных в таблицу, могут быть интерпретированы следующим образом.

Таблица 1

Подготовка растений к РФА

Вид растительного материала	Принцип обработки материала	Аналитическая навеска, г	Краткая процедура пробоподготовки	Определяемые элементы	Вариант РФА	Метрологические характеристики	Литература
1	2	3	4	5	6	7	8
Мхи, лишайники, травосмесь	Без разрушения образца	2,0	Промывка водой, сушка при 100°C, измельчение до размера 0,5 мм, навеска в кювету с уплотнением	As	ВД РФА	$S_{r,ap}$ незначима на фоне $S_{r,a}=15\%$; $C_{0,997}=1 \text{ мг/кг}$	4
Листья эвкалипта, хлопок, олив, томагов, герани, винограда и другие	Без разрушения образца	$0,3 \pm 0,005$	Сушка при 70°C в течение суток, измельчение в миксере с плавающими ножами 15 минут до размера менее 10-100 мкм и навеска в поликарбонатный цилиндр диаметром 40 и высотой 5 мм	Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe	ВД РФА	$S_{r,ap}$ и $S_{r,a}$ не приводятся; $C_{0,997}$ для Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe – 0,007, 0,01, 0,004, 0,01, 0,02, 0,07, 0,04, 0,0005, 0,0009 %, соответственно.	50
ГСО биологических материалов	Без разрушения образца	4,0	Прессование излучателя на подложке из борной кислоты (насыщенный слой)	Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, S и Cl	ВД РФА	$S_{r,a}=4,2-8,4\%$; $C_{0,997}$, %: 0,02-Na, Mg, Al; 0,01 - P; 0,003 - K, 0,005 - S и Ca	57
Зерно, солома овса и ржи; ботва, корни свеклы, картофеля	Без разрушения образца	0,6	Сушка до постоянного веса, измельчение и прессование на подложке из пластмассы (насыщенный слой)	K, Ca	ВД РФА	$S_{r,ap}$ не приводится; $S_{r,a} < 10\%$	60
СО капуста, листья чая, персика, орехидеи, ветки и листья кустарника, лишайники	Без разрушения образца	10,0; 1,0-5,0; 4,0; 0,5-0,9 г/см ²	Сушка, измельчение и прессование в виде толстого излучателя	от Si до Pb, от Na до Zn; Sr, Rb, Zn, Mn, Fe, Ba; P, S, Cl, K, Ca, Mn, Br	ВД РФА	$S_{r,a}=2,7, 2,1, 2,0, 0,5, 0,7, 2,6\%$ отн, соответственно; $S_{r,всп}$ для Ni, As, Co, Cr - 10-30 %, остальных - менее 7 %; $C_{0,997}$: 15-20 ppm (Na, Mg, Si, Cl, K, Ca);	64, 53, 65, 87
Хвоя сосны	Без разрушения образца	0,316-0,769 г/см ²	Сушка, измельчение и прессование в виде толстого излучателя	от Na до As от Al до Pb	ЭД РФА	1-8 ppm (Al, P, S, Ti, Fe, Ba, Pb)], остальные - десятичные доли ppm	61
Редис и листья орхидеи	Без разрушения образца	100 мг/см ² 0,25-0,35	Прессование излучателя в связке с борной кислотой (1:4) (тонкий слой); прессование в таблетку без добавления связки	K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Sr, Pb и Zr от Ti до U	ЭД РФА	$S_{r,a} < 10\%$; $S_{r,a} = \pm 10\%$	32 63

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8
Хвоя сосны, лишайники	Без разрушения образца	0,5	Порошок наносили на клейкую ленту, прикрепленную к алюминиевому кольцу, избыток удаляли поворотом носителя образца и встряхиванием	P, S, Cl, K, Ca, Mn, Br	ЭД РФА СИ РФА	S _{г,а} 5-8 %, за исключением P, S, Cl, Br (около 20 %)	11, 20
Листья оливкового дерева, листья олеандра	In vivo" и "in vitro"		Без какой-либо предварительной обработки, "in vivo"; на фильтрах и в виде дисков с эпиксидной смолы - "in vitro"	Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Sr, Pb	ЭД РФА	S _{г,а} и S _{г,а} не приводятся; C _{0,995} ppm: 1,5 (Ti), 0,5 (Mn), 0,12 (Fe), 0,9 (Cu), 0,8 (Zn), 0,7 (Br), 0,6 (Sr) и 0,7 (Pb)	33, 36
Древесина тропических деревьев и шотландской и красной сосны	Без разрушения образца		Вырезание толстых дисков диаметром 4 мм и высотой 10 см и брусков площадью 5x5 мм ультраминирующим устройством с алмазным краем, поверхность шлифовалась песком зернистостью 400	Br, Ca, Cu, K, Mn, Pb, Rb, Sr, Zn	ЭД РФА СИ РФА	S _{г,а} и S _{г,а} не приводятся; C _{0,997} ppm: Br - 0,3-5,2; Ca - 126-9074; Cu - 2,2-11; K - 108-5873; Mn - 3,1-134; Pb - 0,5-4,7; Rb - 0,3-20; Sr - 1,2-120 и Zn - 1,1-20	9, 12, 13
Хвоя сосны	Без разрушения, "in vivo" и с разрушением образца		Иглы без промывания закрепляли в держателе из плексиглаза; обработка HNO ₃ в раствор вводили Ga как внутренний стандарт, 5 мл переносили на кварцевый отражатель	K, Ca, Mn, Fe, Zn, Ni, Cu, Pb, Sr, Rb	ЭД РФА и РФА ПВО	S _{г,а} не приводится; S _{г,а} около 10 %	15
Листья олеандра	Разрушение образца	0,2-0,3	Кислотная обработка и доконцентрирование с помощью аммония пирролидиндиитиокарбамата, осаждение на мембранные фильтры	Ti, Mn, Fe, V, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Br, Hg, Pb	СИ РФА	S _{г,а} и S _{г,а} не приводятся; C _{0,997} - 0,2-0,6 ppb	29
СО листьяев капусты	Разрушение образца	0,23	Озоление в тефлоновой бомбе HNO ₃ в образец добавляли Se; 2 мл раствора переносили на кварцевый отражатель; сушка в эксикаторе	K, Ca, Mn, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr	РФА ПВО		70
Образцы фуража	Разрушение образца		Разложение смесью HNO ₃ , H ₂ SO ₄ и HClO ₄ (10:1:1), осаждение на анионообменные мембраны, соосаждение оксидом, таннином	от Sc до Pb	ВД РФА	S _{г,а} и S _{г,а} не приводятся; C _{0,997} - 0,01 ppm	71
Чай 5 видов	Разрушение образца	0,15	Озоление смесью H ₂ SO ₄ - H ₂ O ₂ в открытой системе, добавление комплекса аммоний пирролидиндиитиокарбамата, фильтрат удерживался на эфир целлюлозной мембране	Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn	ЭД РФА	S _{г,а} и S _{г,а} не приводятся	31

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8
Ячмень	Разрушение образца	0,1	Сушка корней и ростков ячменя при 105° С, разложение азотной кислотой в микроволновой печи; 300 мкл раствора переносили на майларовый фильтр и высушивали в вакууме; Ti 0,5 мл 1000 ppm вводился как внутренний стандарт	Cr	ЭД РФА	$S_{r,a} = 10\%$	35
Наземные и водные растения, морские водоросли	Разрушение образца, карбонизация		Нагревание материала до 300° С в течение 1-2 часов, обугливание в течение минуты с последующим переводом в тонкий порошок в агатовой ступке	Na, Mg, Al, Cl, P, Ca, V, Cr, Mn, Se, Co, Ni, Cu, Zn, Br, Rb		$C_{0,997}$, мг: Cr-0,3, Mn-0,2, Co, Hg -0,13, Ni-0,1, Cu, Zn-0,08, As, Se, Br, Rb-0,05	38
Мхи, лишайники, травосмесь	Разрушение образца, карбонизация	5,0	Обугливание на плитке в стеклотермодном тигле до прекращения выделения дыма, нагревание до 450° С в муфельной печи и прокаливание золы до серого цвета; золу смачивали водой, воду выпаривали, повторно прокаливали при 450° С для полного удаления органики	As	ВД РФА	$S_{r,a}$ около 10 %; $C_{0,997} = 0,1-0,4$ мг/кг	4
Лекарственные растения	Разрушение образца	0,4	Сушка при 105° С, озоление при 500° С, прессование излучателя на подложке из борной кислоты (первый способ); выщелачивание золы 6 М HCl с последующим соосаждением с помощью натрия диэтилдитиокарбамата на миллипор мембрану (второй); настаивание или брожение в воде и концентрирование лиофилизацией с дальнейшим прокаливанием и прессованием излучателя из золы (третий способ)	Cr	ВД РФА	$S_{r,np}$ и $S_{r,a}$ не приводятся; $C_{0,997} = 0,027$ мг/мл	74
Саванные травы	Разрушение образца, сплавление	0,1	Смешивание образца травы с 9,9 г тетрабората лития $Li_2B_4O_7$ с последующим сплавлением (условия сплавления не указаны)	Si	ВД РФА		50

Примечание: прочерк – данные не приводятся; ВД – РФА с дисперсией по длинам волн; ЭД – РФА с энергетической дисперсией; $S_{r,a}$ – погрешность, характеризующая воспроизводимость измерений; $S_{r,np}$ – погрешность подготовки растительного образца к РФА; $C_{0,997}$ – предел обнаружения элемента.

Ориентация на неdestructивный РФА растений (без какой-либо химической обработки) обусловлена тем, что сложная процедура разложения растительного материала, предшествующая измерению, приводит к появлению в результатах значимой систематической погрешности [47, 48]. Кроме того, при рутинном анализе объектов окружающей среды, в том числе растительных материалов, возрастают потребности в неdestructивных определениях высокой точности [49]. При неdestructивном РФА допускается лишь механическая обработка исходного материала после сушки на воздухе или при температурах не более 105 °С. Статистически гомогенным признается материал растений, тонко измельченный (10-50 мкм [50], до 74 [51] или 100 мкм [11]) и тщательно перемешанный. В работе [52], чтобы сделать порошок тонким, образцы растений редиса и шпината вместе с корнями измельчались в электрической агатовой ступке в течение 5-6 часов. Пример менее трудоемкого измельчения приведен в [53], при этом условия измельчения не указываются. Как утверждают авторы, чтобы получить тонкий порошок зерна пшеницы, достаточно всего от 2 до 8 минут для измельчения массы 0,5-1 г в стакане объемом 10 см³ (2-5 г - в стакане объемом 100 см³).

На измерение порошкообразный материал растений представляют в разном виде: насыпка пробы в кювету [4, 50]; прессование излучателей с добавлением связующего вещества [32, 54] и без него [6, 52, 55, 56] или в виде двухслойных таблеток на подложке из борной кислоты [53, 57-59] и пластмассы [60]. Величина усилия, используемого при прессовании, колеблется от 2,8 до 50 т [53, 61-63]. Политературным данным прослеживается и изменение массы навески, используемой для прессования излучателя. При определении элементов от Si до Pb [64] для получения излучателя с неопределенно толстым слоем требовалось не менее 10 г растительного материала; для группы элементов от Na до Fe - от 1 до 5 г [53, 65] и для S - 1,4 г [18]. В ряде публикаций в качестве характеристики количества образца (г), требуемого для приготовления толстого излучателя, приводятся поверхностные плотности. Как отмечают авторы [11], при определении Ca, Fe и Sr в биологических образцах излучатели могут считаться толстыми, если поверхностная плотность (мг/см²) не ниже 200, 300 и 1400, соответственно; при измерении интенсивностей К α -линий P, S, Cl, K, Ca, Mn и Br - 500-900. В случае, когда эффективная толщина слоя порошка растения уменьшается до 0,8-2,5 мг/см² [11] или

необходимое количество материала растения составляет 2,5 и 1,0 г при определении Zn [58] и элементов от Na до Pb [53, 61], излучатель удовлетворяет критерию тонкого слоя или промежуточной толщины. При РФА тонких слоев малая навеска порошка распределяется однородным по толщине слоем на полиэтиленовой фольге [66-68], фильтрах [33, 67], клейкой ленте [11, 20]. Эффекты неоднородной толщины тонкого слоя и гетерогенного распределения частиц по поверхности ленты компенсируются вращением держателя при измерении [11]. Также прессуются тонко-слойные таблетки [52, 60, 68, 69]. Такие способы пробоподготовки в сочетании с современными аппаратными возможностями энергодисперсионного РФА способствуют повышению чувствительности метода. Пределы обнаружения в таких случаях составляют доли ppm или десятки и единицы ppb (РФА ПВО). Так, например, в [11] отмечается только, что пределы обнаружения при анализе тонких образцов (порошок на ленте) значительно лучше, чем для толстых образцов, и составили для (ppm): P - 610; S - 260; Cl - 75; K - 20; Ca - 12; Ti - 3; Mn - 1,5; Fe - 1,1; Ni, Pb - 0,9; Cu, Zn, Sr - 0,8 и Br, Rb - 0,6. При РФА толстых образцов значения этих величин не приводятся. Для тонких образцов относительные стандартные отклонения (%), характеризующие погрешности определения всех элементов, кроме P, S, Cl и элементов, концентрации которых близки к пределу обнаружения, составили 5-8; для Br - 20.

Современный инструментарий для РФА позволяет проводить анализ "in vivo" практически без какой-либо обработки растения [33, 36]. При РФА с энергетической дисперсией листьях олеандра помещались на подложке, и концентрации Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Sr и Pb рассчитывали как суммы содержания на поверхности и на внутренней стороне листа [36]. Поправку на толщину листа вводили через величину рассеянного излучения анода трубки. Авторы не указывают, какой вклад в фон вносило излучение, рассеянное от подложки, и как оно учитывалось. Таким же образом (РФА с энергетической дисперсией "in vivo") изучались и иглы шотландской сосны [15]. Игла (средняя длина 55 мм) без промывания помещалась на клейкой стороне ленты. Получены распределения содержания K, Ca, Mn, Fe, Zn, Ni, Cu, Pb, Sr и Rb по длине иглы. Воспроизводимость параллельных определений была ниже 10 %. Для независимой экспертизы результатов сканирования были выполнены количественные определения РФА с полным внешним отражением и атомно-абсорбционной спектро-

метрий с графитовой печью, трудоёмкость подготовки проб для которых обусловлена необходимостью разрушения образца. Полученные результаты подтвердили выявленные тенденции. Подготовка образцов древесины хвойных деревьев к РФА с энергетической дисперсией и СИ РФА сводилась к вырезанию брусков, цилиндров, "толстых дисков" и шлифованию поверхности зернистым материалом [9, 12, 13].

В таблице также представлена информация по подготовке растений к РФА способами, предполагающими разрушение исходного материала химическим воздействием. Методы мокрой химии применяют для подготовки растений в виде тонкоплёночных образцов при РФА с полным внешним отражением [15, 16, 17, 26, 30, 34, 70], в РФА с волновой [71] и энергетической дисперсией [31, 35, 69]. После кислотного разложения материал удерживается на кварцевом носителе [15, 17, 30, 34, 70], майларовом фильтре [35] и мембранах [29, 31, 71]. Использование "мокрой" минерализации повышает риск загрязнения образца реагентами, а также вызывает несоответствие найденной концентрации истинной из-за потерь элементов вследствие их улетучивания или неполноты вскрытия и концентрирования [72]. Кроме того, не всегда удастся полное разрушение органической матрицы [47]. Отмечается, что полнота извлечения некоторых элементов (Al, Fe, Cu, Zn) при мокром вскрытии зависит от состава растительной матрицы и от прочности связывания элементов с нерастворимым осадком.

Используется и карбонизация мхов, лишайников, трав, водных растений, различных частей хвойных деревьев перед РФА [4, 5, 38, 59, 73-75]. В работе [38] наземные и водные растения, морские водоросли нагревали в течение 1-2 часов до 300 °С, обугливали в течение одной минуты и полученный спёк истирали в тонкий порошок в агатовой ступке. Констатируется, что для элементов Na, Mg, Al, Cl, P, Ca, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Br, Rb и Cd потери были менее 5 %, для Se и Hg - более 30 % и 100 %, соответственно. Представлены графики изменения массы порошков в температурном интервале 100–300 °С. Авторы [74] использовали озоление для удаления органической матрицы лекарственных растений, чтобы при РФА с волновой дисперсией исключить необходимость учитывать эффекты поглощения и улучшить чувствительность определения Sr. Образцы просушивали при 105 °С, озоляли при 500 °С и измельчали до тонкого порошка в агатовой ступке. Излучатели прессовали из 400 мг золы на подложке из борной кислоты. Па-

раллельно золу выщелачивали 6 М HCl с последующим осаждением натрий диэтилдитиокарбаматом на мембрану, которую помещали в спектрометр. В качестве способов предварительного концентрирования хрома также опробованы брожение растений в воде и концентрирование лиофилизацией. Лиофилизированные образцы прокаливали, и из золы прессовали излучатели. Авторы считают, что все рассмотренные способы пробоподготовки в сочетании с РФА дают хорошие результаты. Предел обнаружения Sr составил 0,027 мг/мл. Правильность предложенных приемов контролировали способом добавок. Тем не менее, Европейская комиссия BCR [47], выпускающая стандартные образцы биологических материалов, отказалась принимать в рассмотрение результаты анализа, основанного на сухом озолении, из-за риска значительных систематических погрешностей.

Препарирование излучателя в виде стекляннного диска встречается в единичных работах, что не удивительно, так возрастает риск загрязнения образца компонентами флюса и потерь определяемых элементов при сплавлении. Авторы [50] применили такой способ пробоподготовки при определении содержания Si в запыленных саванных травах, полагая, что содержания Si нетипично высоки, и кремний находится в виде диоксида SiO₂. 100 мг образца травы смешивали с 9,9 г тетрабората лития Li₂B₄O₇ и сплавляли при неуказанных условиях. Правильность метода, полученная для стандартных образцов, была в пределах 2 % отн.

В большинстве публикаций, касающихся РФА растений, значения погрешностей приготовления излучателей не приводятся. Только в отдельных работах авторы оценивают влияние на метрологические характеристики стабильности условий получения аналитического сигнала [4, 54, 57]. В [4] величина погрешности приготовления излучателей при неdestructивном рентгенофлуоресцентном определении мышьяка в растениях оказалась незначимой на фоне погрешности воспроизводимости измерения аналитического сигнала, равной 0,15. Погрешности воспроизводимости способа рентгенофлуоресцентного определения содержания Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, S и Cl в растительных материалах с использованием уравнений связи составили 0,014-0,061 [57]. В [54] приводятся коэффициенты вариации, характеризующие статистику счета, при прямом рентгенофлуоресцентном определении Mg, Al, Si, P, S, K и Ca в вереске, клевере, зерне, соломе, листьях дуба, капусты и др. Их значения около 0,01 для всех определяемых элементов, за исключением Mg и Al,

для которых коэффициенты вариации 0,02.

4. Матричные эффекты при РФА растений и способы их учета

В сравнении с другими объектами окружающей среды, растительные материалы из-за низкого содержания неорганической части и легкой вмещающей матрицы являются "идеальными образцами" для прямого РФА [53]. Однако значительные вариации химических составов, причем не только между видами растений, но и в пределах самих видов, приводят к нарушению пропорциональности между интенсивностью флуоресценции аналитической линии и содержанием определяемого элемента (аналита) вследствие матричных эффектов.

В [60], посвященной рентгенофлуоресцентному определению К и Са в сельскохозяйственных растениях, изменение наклона аналитического графика в зависимости от культуры представлено как экспериментальное подтверждение влияния (не выше $\pm 10\%$ отн.) возможных изменений состава основы растительного образца на интенсивность К α -линий элементов. Автор [54] связывает вариации массовых коэффициентов поглощения (более 5%) в зависимости от состава образца с эффектами поглощения и довозбуждения. Увеличение концентрации Si от 0,5 до 6% приводит к снижению интенсивностей К α -аналитических линий К, Са и Р. При увеличении концентрации К от 0,1 до 5% интенсивность Са К α -линии уменьшается на 25%. В [57], в качестве подтверждения проявления межэлементных влияний, приводятся величины стандартных отклонений, характеризующих правильность определения прямым способом внешнего стандарта К и Са (9-10%), Р, S и Cl (5-7%) и Na, Mg, Al, Si ($\pm 2,5\%$). Величины получены с помощью теоретических интенсивностей для 30 гипотетических составов. Содержание органической компоненты (моделировалась целлюлозой) изменялось в пределах 87,5-99,4%. В качестве количественного показателя взаимных влияний элементов при РФА озолненных растительных материалов [5] были использованы удельные интенсивности К α -линий элементов Mg, Al, Si, P, Cl, Ca, V, Fe и Rb. Расчеты показали, что последние могут изменяться в 1,1-2,9 раз. Следует отметить противоречивость точек зрения исследователей [4] и [5] относительно вариаций матричных эффектов для озолненных и неозолненных растительных материалов. В [5] утверждается, что более существенные влияния химического состава на интенсивность коротковолновых аналитических

линий наблюдаются для неозолненных растительных объектов. Автор [4] доказывает, что при РФА зол растений вариации эффектов межэлементных взаимодействий возрастают по сравнению с таковыми для неозолненных материалов, объясняя этот факт более широкими изменениями их состава.

Авторы [57, 76] связывают матричные эффекты, приводящие к значительным систематическим погрешностям, с эффектами поглощения вторичного излучения. В [49, 56, 63, 77, 78] показано, что при РФА растений влияние химического состава на интенсивность рентгеновской флуоресценции проявляется через эффекты поглощения образцом и возбуждающего и флуоресцентного излучений. В [77] утверждается, что в случае образцов, состоящих преимущественно из элементов с атомными номерами $Z < 8$, следует учитывать лишь поглощение элементами образца возбуждающего и флуоресцентного излучений, а эффектами довозбуждения можно пренебречь. Тем не менее, исследователи [31, 50, 52, 79-82] рассматривают эффекты довозбуждения, чтобы обосновать выбор способа анализа. В рамках решения конкретной задачи (определение тяжелых элементов в легком наполнителе) [83], оценивались величины вкладов эффектов рассеяния первичного и вторичного излучений в интенсивность Ag К α - и Cu К α -линий для бинарных смесей серебра и меди с легкими элементами. С кислородом вклад достигал 28 и 6,7%, с бериллием - 55,6 и 20%, соответственно.

В [5] отмечается, что до сих пор при РФА природных материалов, в том числе растений, наиболее часто применяют способы внешнего стандарта и стандарта-фона. Фактически признаётся, что с 80-х годов, когда РФА начал широко применяться для анализа растительных материалов, набор способов, используемых для учета матричных эффектов, почти не изменился. Многообразие реализаций способа внешнего стандарта обуславливается этапом градуировки [5, 18, 22, 28, 29, 52, 54, 84, 85]. При определении 14 элементов от К до Y в прессованных тонкослойных излучателях водных растений авторы для сравнения использовали международный стандарт листьев чая N 7 [28]. Данные по правильности результатов анализа не приводятся, указывается лишь, что стандартное отклонение, характеризующее разброс измеренных величин, не превышает 20%. При рентгенофлуоресцентном определении тяжелых элементов в порошках лишайников [22], спрессованных в таблетки, применили "прямое сравнение скоростей счета". Для градуировки использовали стандартные образцы

NBS SRM иголок сосны (1575), листьев цитрусовых (1572) и листьев орхидеи (1571). Расхождения между полученными результатами и данными нейтронно-активационного анализа, количественно не оцененные, авторы объяснили близостью содержания многих аналитов к нижней границе количественного определения.

В [57] при рентгенофлуоресцентном определении Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K и Ca в стандартных образцах растений на спектрометрах "Simultix-IVB" и VRA-2 сопоставлены шесть способов учета матричных эффектов. Рассматривались прямой внешний стандарт (ПВС), стандарт – фон (СФ), способ добавок, уравнение связи Лукаса – Туса, классический и "новый" (на момент публикации) вариант внутреннего стандарта (ВС). Сформулированные в работе выводы служат иллюстрацией зависимости результатов анализа от адекватности образцов сравнения, используемых при градуировке, анализируемым образцам. Авторы рекомендуют при градуировке по стандартным образцам природного происхождения РФА проводить по уравнению связи Лукаса – Туса. Если образцы сравнения – синтетические, то лучшие результаты дают способы стандарта – фона и приведенный в публикации вариант способа внутреннего стандарта. Следует отметить, что способ внутреннего стандарта нередко применяется исследователями при РФА растений [34, 35, 57, 59, 67, 71, 86]. При РФА ПВО, определяя K, S, Ca, Br и Zn в секрете листьев мангового дерева [34], в пробу добавляли раствор кобальта в качестве внутреннего стандарта. В публикации [35] при энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном определении Cr в листьях и корнях ячменя в качестве внутреннего стандарта использовали Ti. При рентгенофлуоресцентном определении K, Ca, Mn, Fe, Cu и Zn в NBS стандартных образцах состава листьев орхидеи, томата и шпината [86] в качестве внутренних стандартов оценены два набора элементов: Si, Cr, Se – 1-ый набор; Sc, Ni, Ge – 2-ой набор. Элементы Si, Cr, Sc, Ni и Ge добавляли к порошку растения в виде оксидов, Se – как селенид натрия. Показано, что результаты анализа ближе к рекомендованным значениям при использовании для сравнения элементов Si, Cr и Se. Величина относительного стандартного отклонения (СОС), характеризующего правильность результатов способом внутреннего стандарта, для большинства элементов не превышала 10%. При массовом анализе применение такого способа учета матричных эффектов ограничивается необходимостью введения элемента сравнения в порошок

растительного материала и сложностью выбора оптимального внутреннего стандарта.

Способ стандарта-фона применили в [4, 5, 11, 50, 60, 61, 63, 71, 79, 87], причем в [50, 61] для коррекции не только в коротковолновой области рентгеновского спектра, но и при определении элементов Na, Mg, Al, Si, P, S и Cl. В [5] при определении Ni, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Pb и Th в золах хвои, коры и ветвей лиственницы сибирской и различных трав в качестве аналитического параметра использовали отношение интенсивности флуоресценции к интенсивности рассеянной Rh K α -линии анода. Пределы обнаружения составили (ppm): 8 для Mn; 3 для Ti, Zn, Nb; 4 для Zr; 2-4 для Ni; 2 для Rb, Sr; 3-4 для Y; 5-9 для Th. Для коррекции на матричные эффекты и учета фона в области длин волн от Na K α до Fe K α применили интенсивность некогерентно рассеянной характеристической линии анода трубки (I_{scat}) с медным и родиевым анодами [50]. Интенсивность аналитической линии корректирови по выражению:

$$\frac{I_i}{I_{\text{scat}}} = AC_i + B + \frac{R}{I_{\text{scat}}},$$

где: I_i – полная измеренная интенсивность; C_i – концентрация элемента i ; A, B и R – параметры, через которые вводятся поправки на матричные эффекты, фон под пиком и загрязнение образца при его препарировании и измерении. Правильность определяли с помощью стандартных образцов состава. Хорошее согласие между результатами анализа и рекомендованными величинами получено для всех элементов, кроме K и Fe. Неудовлетворительные результаты для Fe авторы связывают с возможными погрешностями пробоотбора. Что касается калия, то авторы привели диапазон его содержания, надежно определяемый этим способом (0,07-2,0%). Указывается, что для сред с легкой матрицей использование в качестве внутреннего стандарта интенсивности некогерентно рассеянной линии анода рентгеновской трубки приводит к лучшей аналитической чувствительности по сравнению с интенсивностью когерентно рассеянной линии. В [61] при определении Mo, Sr, Rb, Pb, Zn, As, Br, Cu и Ni в качестве внутреннего стандарта использовали некогерентно рассеянное Rh K α -излучение. Когерентно рассеянное Rh K α -излучение и излучение на длине волны 1,84 Å применяли, соответственно, при определении P, K, Si, Cl, Mg, Na и Fe, Co, Cr, V, Ba, Mn и Ti. Параметры градуировочной функции (уравнение 2-го порядка) определяли по набору аттестационных смесей с известным содержанием влияющего эле-

мента, приготовленных на основе микрокристаллической целлюлозы. Воспроизводимость результатов РФА для 13 излучателей китайского СО GSV-1 листьев и веток кустарника для всех элементов, кроме Ni, As, Co, Cr, не превышала 7 %. Для последних элементов она достигала 10-30 %. Авторы отмечают хорошее согласие полученных результатов для стандартных образцов с рекомендованными величинами. Однако приведенные в таблицах содержания Na различаются в 1,5 раза для СО листьев орхидеи и цитрусовых; Si, Al - в 1,5; Ti - почти в 2 раза для СО орхидеи; Cu - в 1,5 раза для цитрусовых; Br - в 7 раз в листьях перца; Mo - в 2-3 раза в листьях перца и орхидеи; S - почти в два раза для листьев перца. При определении элементов от Ti до Zr и Hg, Pb, Th, U в стандартном образце листьев орхидеи [63] некогерентно рассеянное излучение Mo K α -линии использовали для коррекции матричного поглощения и изменения толщины образцов. При определении Mn, Fe, Zn, Sr, Rb, Ba [87] в качестве внутреннего стандарта применяли фон, измеренный рядом с аналитической линией. Правильность контролировали с помощью СО китайской капусты, систематические расхождения не выявлены.

В ряде публикаций предлагаются варианты способов, использующих поправку на поглощение [51, 53, 58, 63, 69, 71, 77, 78] и опирающихся на расчет теоретических интенсивностей [31, 32, 70, 80, 81]. В [77] введен корректирующий фактор β , с помощью которого измеренная интенсивность исправляется на поглощение возбуждающего и флуоресцентного излучений, геометрию возбуждения и реальную толщину образца. Чтобы определить ослабление падающих и флуоресцентных рентгеновских лучей в толще образца, интенсивность аналитической линии определяемого элемента измеряли от самого образца, образца с мишенью позади и затем - от мишени. Экспериментальные величины β сравнили с рассчитанными значениями. Практически способ применили при определении Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr и Pb в стандартных образцах биологических материалов. Сделан вывод, что способ с экспериментально определенными поглощающими характеристиками обеспечивает требуемую надежность результатов.

При РФА ПВО определении содержания K, Ca, Mn, Ni, Cu, Zn, Rb и Sr в стандартном образце листьев капусты приближение фундаментальных параметров сравнивали со способом эмпирических поправок [70]. В качестве аналитического параметра использовали отношение чувствительности аналита к чувствительности внут-

реннего стандарта. При моделировании интенсивности принимали во внимание условия измерения, функцию отклика детектора, естественные ширины характеристических линий, присутствие пиков вылета и радиационных Оже-переходов. Поправки на поглощение и довозбуждение в модель не включали. Неопределенность массы на единицу поверхности образца и геометрии измерений учитывали с помощью внутреннего стандарта, введенного в образец. Хотя для всех элементов, кроме K, оба способа дают сопоставимые результаты, авторы рекомендуют при РФА сложных объектов использовать приближение фундаментальных параметров. Неудовлетворительные результаты для калия объясняются отсутствием поправки на поглощение излучения калия в толщине образца.

Весовые доли (W_i) элементов Ca, Sc, Ti, Mn, Fe, Cu и Zn в образцах чая [31], препарированных в виде тонких пленок, определяли из выражения

$$W_i = R_i \frac{A}{mS_i},$$

где A (см²) и m (г) – площадь и масса образца, R_i – чистая интенсивность линии аналита (имп·с⁻¹), S_i – чувствительность (имп·с⁻¹·см²·г⁻¹). Величины последних оценивали экспериментально с помощью стандартных тонкопленочных образцов.

Резюмируя изложенное, можно заключить, что точность результатов РФА растений зависит от того, насколько полно и эффективно учитываются вариации матричных эффектов, и от условий конкретной реализации, то есть от обеспечиваемой прибором воспроизводимости измерений и погрешности пробоподготовки.

5. Обеспечение стандартами РФА растительных материалов

Погрешность результатов любого относительного метода, в том числе и РФА, среди прочих факторов определяется количеством стандартных образцов состава, используемых для градуировки методик, их адекватностью анализируемым материалам, качеством аттестационных характеристик, а также их согласованностью и совместимостью. Для растительных материалов эта проблема обостряется, так как перечень стандартных образцов состава растительных материалов очень ограничен по сравнению с СО других природных сред [88]. Коллекция отечественных стандартных образцов растений представлена тремя государственными стандартными образцами биологических материалов (ГСО) [89]: стандартные образцы состава злаковой тра-

восмеси СБМТ-02, клубней картофеля СБМК-02 и зерна пшеницы СБМП-02. ГСО создавались для внедрения в аналитические лаборатории биологического и сельскохозяйственного профиля и пока остаются единственными, включенными в Государственный реестр средств измерений.

Международная коллекция стандартных образцов более разнообразна. Серия стандартных образцов GSV, разработанная в 90-х гг. в Институте геофизических и геохимических исследований (Китай), с привлечением последних достижений геоанализа [90], включает 4 СО (GSV 1-4 листьев и веток кустарника, тополя и чая). Стандартные образцы серии GSV создавали для применения в прикладной и региональной геохимии, а также в сельскохозяйственном, лесоводческом и санитарном департаментах. Широко известны стандартные материалы Национального Бюро Стандартов США [91] NBS SRMs: шпинат (1570, 1570a), листья орхидеи (1571), листья яблока (1515), листья персика (1547), листья лимона (1572), листья томата (1573, 1573a), хвоя сосны (1575), пшеничная мука (1567, 1567a), рисовая мука (1568, 1568a). Стандартные образцы IPE (Нидерланды) разработаны, в основном для методов, предполагающих разложение образца (AAS, ICP-MS, ICP-AES) [50].

По разным причинам аналитики редко рас-

полагают даже минимально необходимой для градуировки коллекцией СО. Эту проблему пытаются решить различными способами. Чаще методики градуируют по искусственным образцам, к органической основе которых (целлюлоза, эпоксидная смола) добавляются соединения чистых элементов в виде порошков [8, 31, 32, 51, 53, 78] или растворов [29, 35, 63, 71, 74, 84]. Иногда в качестве основы используют материал стандартных образцов или смешивают их в определенных количествах [61]. Автор [5] при РФА зол растений предлагает использовать для градуировки СО горных пород, исходя из близости расчетных величин удельных интенсивностей аналитических линий элементов для составов разных природных сред. Вне рассмотрения оказывается вопрос об адекватности матриц горных пород и зол растений с позиции форм вхождения элементов в различных природных средах. Правомочность этого вопроса в настоящее время поддерживается многими исследователями [40, 72, 92-94]. Как частный случай, градуировка может быть выполнена при использовании большой выборки проб растений, проанализированных во многих лабораториях этим же или другими методами анализа [53]. В этом случае результаты анализа будут заведомо содержать систематические погрешности используемого метода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вернадский В.И. Живое вещество и биосфера. М.: Наука, 1994. 669 с.
2. Добровольский В.В. Основы биогеохимии. М.: Высшая школа, 1998. 412 с.
3. Injuk J. Literature trends in x-ray emission spectrometry in the period 1990-2000 - a review / J. Injuk, R. Van Grieken // X-ray Spectrom. 2003. V.32. P.35-39.
4. Ондар У.В. Разработка методического обеспечения на базе рентгенофлуоресцентного анализа для комплексного изучения загрязнения мышьяком объектов окружающей среды. Дис. канд. хим. наук. Иркутск: ИГУ, 2001. 170 с.
5. Ревенко А.Г. Применение рентгеноспектрального флуоресцентного метода для анализа растительных материалов и угля // Аналитика и контроль. 2000. Т.5, №4. С.316-328.
6. Смагунова А.Н. Элементный рентгеноспектральный анализ органических материалов / А.Н.Смагунова, Е.Н.Коржова, Т.М.Великова // Журн. аналит. химии. 1998. Т.53, № 7. С.678-690.
7. Viksna A. Concentrations of some elements in and on Scots pine needles / A.Viksna, V.Znotina, J.Boman // X-ray Spectrom. 1999. V.28. P.275-281.
8. Manninen S. Response of needle sulphur and nitrogen concentrations of Scot Pine versus Norway spruce to SO₂ and NO₂ / S.Manninen, S.Huttunen // Environmental Pollution. 2000. V.107. P.421-436.
9. Martin R.R. Synchrotron x-ray fluorescence and secondary ion mass spectrometry in tree ring microanalysis: applications to dendroanalysis / R.R.Martin, T.K.Sham, G.Wong Won, K.W.Jones and H.Feng // X-ray spectrometry. 2001. V.30, № 5. P.338-341.
10. Kuczumow A. Investigation of petrified wood by synchrotron X-ray fluorescence and diffraction methods / A.Kuczumow, P.Chevallier, P.Dillman, P.Wajnberg, M.Rudas // Spectrochim. Acta. Part B. 2000. V. 55. P. 1623-1633.
11. Stikans M. Improved technique for quantitative EDXRF analysis of powdered plant samples / M.Stikans, J.Boman and E.S.Lindgren // X-raySpectrom. 1998. V.27, № 6. P.367-372.
12. Larsson C. Accumulation of elements in the annual rings of Scots pine trees in the vicinity of a copper-nickel smelter measured by scanning EDXRF /C.Larsson, H.S.Helmisaari // X-ray Spectrometry. 1998. V.27. P.133-139.
13. Oliveira H. A Brazilian tree collection analyzed by x-ray fluorescence / H.Oliveira, E.A.N.Fernandes, N.Hasselberger, A.Markowicz, E.S.B.Ferraz // BioMAP: IAEA-TECDOC-1152. Austria, June 2000. P. 36-142.
14. Gilfrich J.V. X-ray fluorescence analysis of tree rings / J.V.Gilfrich, N.L.Gilfrich, E.F.Skelton, J.P.Kirkland, S.B.Qadri

- and D.J.Nagel // X-ray Spectrom. 1991. V.20. P.203-208.
15. Viksna A. Analysis of pine needles by XRF scanning techniques / A.Viksna, E.Selin Lindgren and P.Standzenieks // X-ray Spectrometry. 2001. V.30, № 4. P.260-266.
 16. Steinmeyer S. Capability and limitations of the determination of sulphur in inorganic and biological matrices by total reflection X-ray fluorescence spectrometry / S.Steinmeyer, B.O.Kolbesen // Spectrochimica Acta. Part B. 2001. V.56. P.2165-2173.
 17. Mertens M. Evaluation of the protein concentration in enzymes via determination of sulphur by total reflection X-ray fluorescence spectrometry – limitations of method / M.Mertens, C.Rittmeyer, B.O.Kolbesen // Spectrochimica Acta. Part B. 2001. V. 56. P. 2157-2164.
 18. Turunen J. Sulphur in pine needles and birch leaves. Part I / J.Turunen, A.Visarдд // Papper och Trä. 1972. № 2. P.59-67.
 19. Pincerton A. Determination of forms of sulphur in plant material by x-ray fluorescence spectrometry / A.Pincerton, K.Norrish, P.J.Randall // X-ray Spectrom. 1990. V.19, № 2. P.63-65.
 20. Ramos M.T. Non destructive SXRF analysis of heavy elements in lichens / M.T.Ramos, M.O.Figueiredo, T.Pereira da Silva, M.J.Basto, P.Chevallier // BioMAP: IAEA-TECDOC-1152. Austria, June 2000. P. 197-201.
 21. Olech M. Lead pollution in the Antarctic region / M.Olech, W.M.Kwiatkiewicz and E.M.Dutkiewicz // X-ray Spectrom. 1998. V. 27, № 4. P. 232-235.
 22. Grass F. Preliminary analysis of a new IAEA lichen AQCS material / F.Grass, M.Bichler, J.Dorner, S.Ismail, P.Kregshammer, S.Zamini, R.Gwozdz // BioMAP: TECDOC-1152. Austria, June 2000. P. 84-188.
 23. Jeran Z. Epi phytic lichens as quantitative biomonitors for atmospheric element deposition / Z.Jeran, J.Jacimovic, B.Smodis // BioMAP: TECDOC-1152. Austria, June 2000. P.22-28.
 24. Racz L. Determination of cerium and selenium in cultivated mushrooms using radionuclide x-ray fluorescence technique / L.Racz, A.Bumbalova, M.Harangozo, J.Tolgyessy and O.Tomecek // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2000. V.245, № 3. P.611-614.
 25. Tatar E. Effect of lead, nickel and vanadium contamination on organic acid transport in xylem sap of cucumber / E.Tatar, V.G.Mihucz, A.Varga, G.Zaray and E.Cseh // J.Inorg. Biochem. 1999. V.75, № 3. P.219-223.
 26. Mihucz V.G. Application of total-reflection x-ray fluorescence spectrometry and high-performance liquid chromatography for the chemical characterization of xylem saps of nickel contaminated cucumber plants / V.G.Mihucz, E.Tatar, A.Varga, G.Zaray, E.Cseh // Spectrochimica Acta Part B. 2001. V.56, №11. P.2235-2246.
 27. Kipriyanova L.M. XRF SR technique in the investigations of elements content in aquatic vascular plants and bottom sediments / L.M.Kipriyanova, S.Ya.Dvurechenskaya, I.P.Sokolovskaya, V.A.Trunova, G.N.Anoshin // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 2001. V.470. P.441-443.
 28. Sokolovskaya I.P. The investigation of element distributions in some aquatic higher plants and bottom sediments of Novosibirsk reservoir (data by SR-XRF techniques) / I.P.Sokolovskaya, V.A.Trunova, L.M.Kipriyanova // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 2001. V.448. P.449-452.
 29. De Jesus E.F.O. Synchrotron radiation X-ray fluorescence analysis of trace elements in Nerium oleander for pollution monitoring / E.F.O.De Jesus, S.M.Simabuco, M.J.dos Anjos, R.T.Lopes // Spectrochim. Acta. Part B. 2000. V. 55. P.1181-1187.
 30. Varga A. Investigation of effects of cadmium, lead, nickel and vanadium contamination on the uptake and transport process in cucumber plants by TXRF spectrometry / A.Varga, R.M.G.Martinez, G.Zaray and F.Fodor // Spectrochimica Acta. Part B. 1999. V.54, №10. P.455-1462.
 31. Salvador M.J. Quality control of commercial tea by x-ray fluorescence / M.J.Salvador, G.N.Lopes, V.F.Nascimento and O.L.A.D.Zucchi // X-ray Spectrom. 2002. V.31. P.141-144.
 32. Anjos M.J. Quantitative determination of metals in radish using x-ray fluorescence spectrometry / M.J.Anjos, R.T.Lopes, E.F.O.Jesus, S.M.Simabuco and R.Cesareo // X-ray Spectrom. 2002. V. 31, № 2. P.120-123.
 33. Aragro P.H.A. Iron in olive tree leaves in the Mediterranean area / P.H.A.Aragro, R.Cesareo, E.A De Nadai Fernandes, F.Balogun, U.Prota, M.Fiori // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2001. V.249, № 2. P.509-512.
 34. Sobrado M.A. Leaf secretion composition of the mangrove species *Avicennia germinans* (L.) in relation to salinity: a case study by using total-reflection x-ray fluorescence analysis / M.A.Sobrado, E.D.Greaves // Plant Science. 2000. V.159. P.1-5.
 35. Galliari I. EDXRF study of the effects of Cr the growth of Barleys Seedlings / I.Galliari, G.Councheri and S.Nardi // X-ray Spectrom. 1993. V. 22, № 4. P. 332-337.
 36. Marques M.I. EDXRF analysis of trace elements in Nerium Oleander for pollution monitoring / M.I.Marques, M.L.Carvalho, M.Oblad, P.Amorin, M.T.Ramos // X-ray Spectrom. 1993. V. 22, № 4. P. 244-247.
 37. Markert B. Presence and significance of naturally occurring chemical elements of the periodic system in the plant organism and consequences for future investigations on inorganic environmental chemistry in ecosystems // Vegetatio. 1992. V.103. P.1-30.
 38. Satake Ken'ichi. Carbonization technique for pretreatment of biological materials in X-ray fluorescence spectrometry / Ken'ichi Satake and T.Vehiro // Analyst. 1985. V.110. P.1165-1169.
 39. Поликарпочкин В.В. Биогеохимические поиски месторождений полезных ископаемых / В.В.Поликарпочкин, Р.Т.Поликарпочкина. М.: Наука, 1964. 104 с.
 40. Кабата-Пендиас А. Микроэлементы в почвах и растениях: Пер. с англ. / А.Кабата-Пендиас, Х.Пендиас. М.: Мир, 1989. 439 с.
 41. Цыпленков В.П. Определение химического сос-

- тава растительных материалов / В.П.Цыпленков, А.С.Федоров, Т.А.Банкина, Н.Н.Федорова. СПб: СпбГУ, 1997. 152 с.
42. Van Goor B.J. Chemical form of manganese and zinc in phloem exudates / B.J.Van Goor, D.Wiersma // *Physiol. Plant.* 1974. V.31. P.213-217.
43. Общая химия / Под ред. Е.М.Соколовской и Л.С.Гузеев. 3-е изд. М.: МГУ, 1989. 640 с.
44. Ковалевский А.Л. Биогеохимия растений. Новосибирск: Наука, 1991. 288 с.
45. Кузьмин Н.М. Пробоподготовка при анализе объектов окружающей среды // *Журн. аналит. химии.* 1996. Т. 51, № 2. С.202-210.
46. Карпукова О.М. Оценка погрешности отбора проб растительных материалов при экологическом контроле / О.М.Карпукова, Т.В.Яскина, А.В.Баянова // Тез. докл. IV Всерос. конф. "Экоаналитика 2000". Краснодар, 2000. С.186-187.
47. Hoenig M. Critical discussion on the need for an efficient mineralization procedure for the analysis of plant material by atomic spectrometric methods / M.Hoenig, H.Baeten, S.Vanhentenrijk, E.Vassileva, Ph.Quevauviller // *Analyt. Chim. Acta.* 1998. V.358. P.85-94.
48. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. Пер. с англ. / Под ред. А.И.Бусева и Н.В.Трофимова. М.: Химия, 1984. 432 с.
49. Potts Ph.J. Atomic Spectrometry update. X-ray fluorescence Spectrometry / Ph.J.Potts, A.T.Ellis, P.Kreg-samer, J.Marshall, Ch.Streli, M.West and P.Wotruschek // *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. V.17. P.1439-1455.
50. Garivait S. Multi-element analysis of plants by WDXRF using the scattered radiation correction method / S.Garivait, J.P.Quisefit, P. de Chateaubourg and G.Malingre // *X-ray Spectrom.* 1997. V. 26, № 5. P. 257-264.
51. Custo G.S. Analysis of micronutrients in soybean by x-ray fluorescence determination of Zn, Cu, Fe and Mn / G.S.Custo, D.V. de Leyt and O.O.Guido // *Appl. Spectrosc.* 1992. V.37, № 6. P.176-179.
52. Mittal R. Determination of potassium and calcium in vegetables by x-ray fluorescence spectrometry / R.Mittal, K.L.Allawadhi, B.S.Sood, N.Sindh, Anita and Parminder Kumar // *X-ray Spectrom.* 1993. V. 22, № 6. P. 413-417.
53. Norrish K. Plant analysis by X-ray Spectrometry. I: Low atomic number elements, sodium to calcium / K.Norrish, J.T.Hutton // *X-ray Spectrom.* 1977. № 6. P. 6-11.
54. Evans C.C. X-ray fluorescence analysis for light elements in plant and fecal materials // *Analyst.* 1970. V.95. P.919-929.
55. Ревенко А.Г. Подготовка проб природных материалов для рентгенофлуоресцентного анализа с дисперсией по энергии (обзор) // *Зав. лаб.* 1994. Т.60, № 11. С.16-29.
56. Смагунова А.Н. Рентгенофлуоресцентный анализ в экологии / А.Н.Смагунова, С.В.Тарасенко, Е.Н.Базыкина, О.М.Карпукова // *Журн. аналит. химии.* 1979. Т. 34, №2. С.388-397.
57. Карпукова О.М. Рентгенофлуоресцентное определение макрокомпонентов в растительных материалах / О.М.Карпукова, Л.Н.Шматова и Е.Н.Илларионова // *Журн. аналит. химии.* 1982. Т.37, В.11. С. 1938-1943.
58. Hutton J.T. Plant analysis by X-ray spectrometry. II-elements of atomic number greater than 20 / J.T.Hutton, K.Norrish // *X-ray Spectrom.* 1977. V.6, № 1. P.12-17.
59. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральное определение содержания элементов в растениях Прихубсугуля / А.Г.Ревенко, П.Зузаан, А.А.Батраева, Б.Далхсурэн // Тез. докл. конф. "Природные условия и ресурсы некоторых районов МНР", Улан-Батор, 1978. С. 34-36.
60. Смирнова И.С. Рентгеноспектральный метод определения К и Са в растениях / И.С.Смирнова, В.Н.Таланова, В.Т.Дубинин // *Аппаратура и методы рентгеновского анализа.* Л.: Машиностроение. 1975. В. 16. С.111-115.
61. Guohui Li. Direct determination of 25 elements in dry powdered plant materials by x-ray fluorescence spectrometry / Li Guohui, Fan Shouzhong // *J. Geochem. Exp.* 1995. V. 55. P. 75-80.
62. Williams C. The rapid determination of trace elements in soils and plants by x-ray fluorescence analysis // *J. Sci. Fd. Agric.* 1976. V.27. P.561-570.
63. Giauque R.D. Determination of trace elements in light element matrices by X-ray fluorescence spectrometry with incoherent scattered radiation as an internal standard / R.D.Giauque, R.B.Garrett and L.Y.Goda // *Anal. Chem.* 1979. V. 51, № 4. P. 511-516.
64. Schorin H. X-ray fluorescence spectrometric analysis of uncontaminated and contaminated tropical plant materials for traces of heavy metals / H.Schorin, L.Piccioni // *Adv. X-ray Anal.* 1985. V. 27. P. 563-570.
65. Mudroch A. Analysis of plant material by x-ray fluorescence spectrometry // *X-ray Spectrom.* 1977. V.6. P.215-218.
66. Nguyen T.H. Mercury determination in environmental samples using EDXRF and CV-AAS / T.H.Nguyen, J.Boman, M.Leermakers and W.Baeyens // *X-ray Spectrometry.* 1998. V. 27, № 4. P. 277-282.
67. Boman J. Sample preparation and EDXRF analysis of element content in marine algal communities – a tentative approach / J.Boman, H.Blanck, P.Standzenieks, R.P.Pettersson and N.T.Hong // *X-ray Spectrom.* 1993. V.22, №4. P.260-264.
68. Nguyen T.H. EDXRF and ICP-MS analysis of environmental samples / T.H.Nguyen, J.Boman, M.Leermakers // *X-ray Spectrom.* 1998. V. 27, № 4. P. 265-276.
69. Cesareo R. Energy dispersive X-ray fluorescence analysis of thin and intermediate environmental samples / R.Cesareo, A.Castellano and A.M.Cuevas // *X-ray spectrometry.* 1998. V. 27, № 4. P. 257-264.
70. Wegrzynek D. A comparison of the performance of a fundamental parameter method for analysis of total reflection x-ray fluorescence spectra and determination of trace elements, Versus an empirical quantification procedure / D.Wegrzynek, D.Holynska, B.Ostachowicz //

- Spectrochimica Acta. Part B. 1998. V. 53. P. 43-48.
71. Little F.W. Determination of trace elements in plant material by fluorescent X-ray analysis / F.W.Little, W.B.Dye and H.J.Seim // Adv. X-ray analysis. 1962. V.5. P.433-445.
72. Fifield F.W. Principles and practice of analytical chemistry / F.W.Fifield, D.Kealey. London: Chapman and Hall, 1995. 560 p.
73. Батраева А.А. Химический состав растений некоторых видов в Прихубсугулье / А.А.Батраева, В.И.Ивельская, Г.П.Петрова, А.Г.Ревенко, П.Зузаан // Тез. докладов VIII Международной конференции "Природные условия и ресурсы некоторых районов Монгольской Народной Республики", Иркутск, 1979. С. 38-40.
74. Lopes de Ruiz R.E. Different analytical methodologies for the preconcentration and determination of trace chromium by XRF in medicinal herbs with effects on metabolism / R.E.Lopes de Ruiz, R.A.Olsina and A.N.Masi // X-ray Spectrom. 2002. V. 31, № 2. P. 150-153.
75. Dietz M.L. Determination of lead in plant asc by X-ray fluorescence spectrometry / M.L.Dietz, S.L.Tackett // Anal. Chem. 1983. V.55, № 4. P.812-813.
76. Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: Наука, 1994. 264 с.
77. Kumar S. Matrix correction for quantitative determination of trace elements in biological samples using energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry / S.Kumar, S.Singh, D.Mehta et. al. // X-ray Spectrom. 1989. V.18, № 5. P.207-210.
78. Гельман Н.Э. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ элементарноорганических соединений / Н.Э. Гельман, О.Л.Лепендина, Е.А.Божевольнов и К.И.Николаева // Журн. аналит. химии. 1973. Т.28, №6. С.1231-1233.
79. Bao Sheng Xiang Absorption correction method based on the power function of continuous scattered radiation // X-ray Spectrom. 1998. V. 27. P. 332-336.
80. Nielson K.K. Matrix correction for energy dispersive x-ray fluorescence analysis of environmental samples with coherent/incoherent scattered x-rays // Anal. Chem. 1977. V. 49, № 4. P. 641-648.
81. Nielson K.K. Multielement analysis of unweighed biological and geological samples using backscatter and fundamental parameters / K.K.Nielson, R.W.Sanders // Advances in X-ray Analysis. 1983. V. 26. P. 385-390.
82. Большаков В. А. Учет наложения линий в энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном анализе / В.А.Большаков, Л.В.Быстров, С.Е.Сорокин, А.Я.Строчков // Журн. аналит. химии. 1982. Т.37, №9. С.1606-1610.
83. Величко Ю.И. Исследование вклада эффектов рассеяния рентгеновского излучения в интенсивность рентгеновской флуоресценции / Ю.И.Величко, В.Ф.Махотко, А.Г.Ревенко // Завод. лаборатория. 1976. Т.42, №11. С.1338-1341.
84. Jenkins R. Plant material analysis by X-ray fluorescence spectrometry / R.Jenkins, P.W.Hurley // Analyst. 1966. V.91, №1083. P.395-397.
85. Champion K.P. Rapid X-ray fluorescence analysis of a standard plant / K.P.Champion, R.N.Whittem // Analysis. 1968. V. 93, № 1109. P. 550.
86. Matsumoto K. Major and trace elements determination in geological and biological samples by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry / K.Matsumoto and K.Fuwa // Anal. Chem. 1979. V.51, №14. P.2355-2358.
87. Tao G.Yi. XRF procedure for analysis of standard reference materials / G.Yi.Tao, Zh.Yi Zhang, A. Ji // X-ray Spectrom. 1990. V. 19, № 2. P. 85-88.
88. Лончих С.В. Стандартные образцы состава природных сред. / С.В.Лончих, Л.Л.Петров. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1988. 277 с.
89. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ. Метод. рекомендации / Сост. Н.В.Арнаутов. Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1987. 204 с.
90. Certificate of Certified Reference Material Human Hair, Bush Twigs and Leaves, Poplar Leaves and Tea (GSV-1, 2, 3, 4 and GSH-1) / Institute of Geophysical and Geochemical Exploration. Langfang China, 1990.
91. Roelandts I. Consensus values for NIST biological and environmental Standard Reference Materials / I.Roelandts, E.S.Gladney // Fresenius J. Anal. Chem. 1998. V.360. P.327-338.
92. Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. М.: Химия, 2001. 261 с.
93. Пуховский А.В. Многоэлементные экстрагенты и методы в агрохимическом обследовании: концепции, принципы и перспективы. М.: ЦИНАО, 2003. 102 с.
94. Смагунова А.Н. Способы оценки правильности результатов анализа // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52, № 10. С. 1022-1029.

* * * * *

STATE AND PROBLEMS OF X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS OF PLANT MATERIALS
E.V.Chuparina, T.N.Gunicheva

This review contains the information about different variants of plant materials preparation for X-ray fluorescence analysis, techniques of accounting matrix effects, their advantages and disadvantages under the multielement analysis of plants and the provision of adequate reference materials for calibration and metrological control. The list of geochemical, biochemical and ecological tasks realized with the help of X-ray fluorescence data is given. The metrological characteristics of measurement procedures (reproducibility and accuracy of the XRF results and detection limits) are presented as well.
